

厅

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月23日

出願番号

Application Number:

特願2002-243075

[ST.10/C]:

[JP2002-243075]

出願人

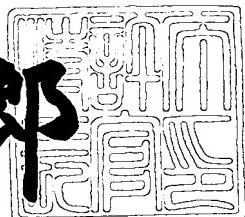
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2003年 6月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044765

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03964

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 神保 良弘

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 長瀬 久人

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 三田村 康弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

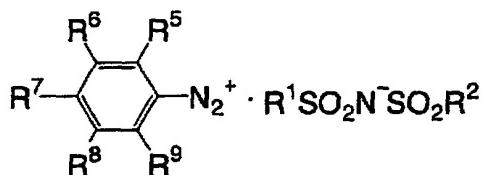
【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、ジアゾニウム塩及びカプラーを含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該ジアゾニウム塩が、下記一般式(1)で表わされる化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

【化1】

一般式(1)



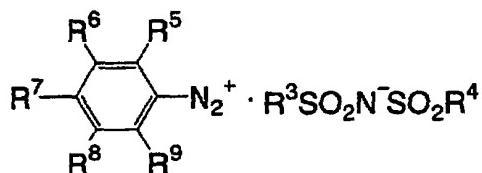
(上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表わし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、アミド基又はニトロ基を表わす。

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【請求項2】 ジアゾニウム塩が、下記一般式(2)で表わされる化合物である請求項1に記載の感熱記録材料。

【化2】

一般式(2)



(上記一般式(2)中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にフルオロアルキル基又はフルオロアリール基を表わし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は前記一般式(1)と同一の基を表す。)

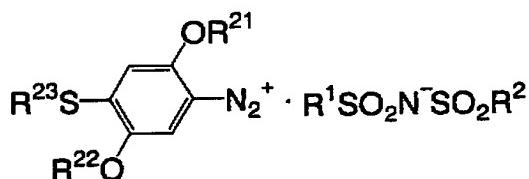
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が互いに結合し環を形成しても良い。)

)

【請求項3】 ジアゾニウム塩が、下記一般式(3)で表わされる化合物である請求項1又は請求項2に記載の感熱記録材料。

【化3】

一般式(3)



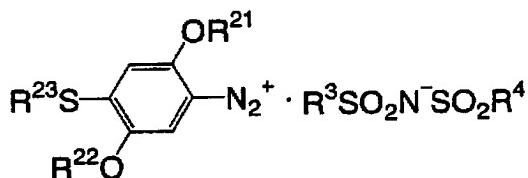
(上記一般式(3)中 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表わし、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。)

また、 R^1 及び R^2 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【請求項4】 ジアゾニウム塩が、下記一般式(4)で表わされる化合物である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の感熱記録材料。

【化4】

一般式(4)



(上記一般式(4)中 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にフルオロアルキル基又はフルオロアリール基を表わし、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。)

また、 R^3 及び R^4 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【請求項5】 前記カプラーが、下記一般式(5)で表される化合物である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の感熱記録材料。

【化5】



(上記一般式(5)中 E^1 及び E^2 はそれぞれ独立に電子吸引性基を表す。 E^1 及び E^2 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【請求項6】 前記一般式(1)ないし一般式(4)のいずれかのジアゾニウム塩がマイクロカプセルに内包されている請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項7】 前記一般式(1)ないし一般式(4)のいずれかのジアゾニウム塩を内包するマイクロカプセルのカプセル壁がポリウレタン及び/又はポリウレアを構成成分とする請求項6に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関し、更にはジアゾニウム塩とカプラーを発色成分として用いる感熱記録材料用に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジアゾニウム塩は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する、いわゆるカプラーと呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失う。そこで、ジアゾ化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている（日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編」コロナ社（1982）P89～P117、P182～P201参照）。

【0003】

更に、光によって分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾニウム塩とカプラーを画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後光照射して画像を

定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら 画像電子学会誌第11巻 第4号（1982）P290-296など）。

【0004】

ジアゾニウム塩を発色成分として用いたこれらの記録材料は、ジアゾニウム塩の化学的活性が非常に高く、暗所であってもジアゾニウム塩が徐々に熱分解してその反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。また、非画像部である地肌部では光定着時に残留ジアゾニウム塩化合物が分解し、その着色した分解物（ステイン）の生成により非画像部が着色してしまうという欠点もあった。さらに、定着後の完成した画像でも、非画像部は耐光性が弱く、太陽光や蛍光灯下に長時間放置しておくと着色が増大してしまうといった欠点もあった。

【0005】

このようなジアゾニウム塩の不安定さを改善する手段としては、これまで様々な方法が提案されている。その最も有効な手段の1つとして、ジアゾニウム塩をマイクロカプセル中に内包させる方法がある。ジアゾニウム塩をマイクロカプセル化することにより、ジアゾニウム塩が、水や塩基といった分解を促進させる物質から隔離されるため、その分解は著しく抑制され、これを用いた記録材料のシェルフライフも飛躍的に向上する（宇佐美智正ら、「電子写真学会誌」第26巻第2号（1987）p. 115～125）。

【0006】

このように、ジアゾニウム塩をマイクロカプセル中に内包させる一般的な方法としては、疎水性溶媒にジアゾニウム塩を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子を溶解した水溶液中（水相）に加えてホモジナイザー等で乳化分散するとともに、マイクロカプセルの壁材となるモノマーもしくはプレポリマーを油相側又は水相側の何れか、あるいは、その両方に添加しておくことにより、油相と水相との界面で重合反応を生じさせ、あるいは、ポリマーを析出させて高分子化合物よりなる壁を形成させ、マイクロカプセルとする方法である。このような方法は、例えば、「マイクロカプセル」（近藤朝士著、日刊工業新聞社、1970年発行）、「マイクロカプセル」（近藤保ら著、三共出版、1977年発行）等に詳細

に記載されている。

【0007】

形成されるマイクロカプセルのカプセル壁としては、架橋ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ウレア樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂等、様々なものが使用されている。

特に、ウレア樹脂やウレタン樹脂のようにガラス転移温度を有し、そのガラス転移温度が室温よりやや高い壁を有するマイクロカプセルの場合には、室温ではカプセル壁が物質非透過性を示す一方、そのガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルと呼ばれ、感熱系の記録材料には非常に有用といえる。

【0008】

即ち、支持体上に、ジアゾニウム塩を含有した熱応答性マイクロカプセルと、該カプセル外にカプラーとを発色主成分として含有した感熱記録層を設けた感熱記録材料では、ジアゾニウム塩を長期間安定に保持させることができると同時に、加熱することにより容易に発色画像を形成できるうえ、さらに光照射することにより形成画像を定着処理することも可能となる。

従って、ジアゾニウム塩のマイクロカプセル化により、記録材料としての安定性を飛躍的に向上させることが可能となった。しかしへジアゾニウム塩自身に起因する不安定さは完全には抑制されておらず、感熱記録材料の充分な長期保存性を得るまでには至っていない。

【0009】

さらに近年では、画像記録に要する記録時間の短縮、即ち、印画、定着を含めた画像形成の高速化の要望が高く、特にジアゾニウム塩を用いた光定着型の感熱記録材料において、既述のような安定性の向上を図りながら高速化をも達成しうる技術の要望が高く、該要望に応えるには、ジアゾニウム塩自体の光分解速度の向上が必須の条件となっている。

【0010】

ジアゾニウム塩を発色成分として用いたこれらの記録材料は、光定着を効率よくおこなうため、定着工程で波長360nm前後の紫外線を照射することが一般

的であった。しかし、紫外線は、特殊な光源を必要とし、さらに、目に対する影響が懸念されるなどの問題もあるため、400 nmより長波長の可視光線の光源に効率よく定着し得るジアゾニウム塩を用いた記録材料が求められていた。

しかしながら、従来のジアゾニウム塩を用いた記録材料では400 nmより長波長の光源で失活させる際に、定着が遅く長時間かかる問題点があった。

【0011】

またこれまでに、種々の対アニオンを有するジアゾニウム塩が知られている。一般的には、無機陰イオンとしては、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオンが、有機陰イオンとしてはポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、テトラアリールボレートイオン等が知られている。特にヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオンが一般的に用いられている。しかしながら、これらは有機溶媒に対する溶解性が低い、あるいは安定性が低い等の問題があり、記録材料用素材としては有效地に用いることが困難であった。スルホンイミドアニオンを対アニオンとするジアゾニウム塩はJournal of Fluorine Chemistry, 2000, 106, 139, Inorganic Chemistry, 1993, 32, 223, Mendeleev. Commun., 1992, 70, Synthesis, 1998, 1171, Synthesis, 1999, 90等に知られているが、これらは有機溶媒に対する溶解性が低く、水溶性が高いため記録材料用素材としては有效地に用いることが困難であった。

【0012】

これまでに、これらの問題点を解決するためにジアゾニウム塩の構造を種々変更した化合物が提案されてきた。しかしながら、高い保存安定性を満足し、疎水性有機溶媒に対し高い溶解性を示し、かつ400 nmより長波の定着光源で充分早い定着速度を有するという、3つの性能を満足するジアゾニウム塩は見出されていなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ジアゾニウム塩とカプラーを発色成分として用いる感熱記録

材料において、保存安定性に優れ、400 nmより長波の定着光源で満足な定着速度を有する感熱記録材料を提供することにある。

【0014】

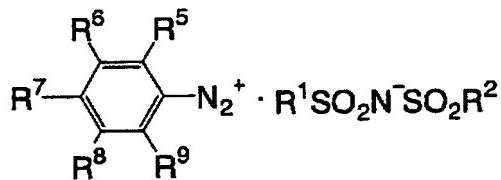
【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明の手段は以下の通りである。

<1> 支持体上に、ジアゾニウム塩及びカプラーを含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該ジアゾニウム塩が、下記一般式（1）で表わされる化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化6】

一般式（1）



(上記一般式（1）中、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表わし、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、アミド基又はニトロ基を表わす。)

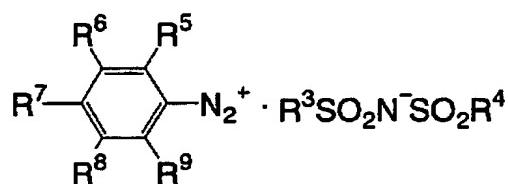
R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹が互いに結合し環を形成しても良い。)

【0015】

<2> ジアゾニウム塩が、下記一般式（2）で表わされる化合物である前記<1>に記載の感熱記録材料である。

【化7】

一般式(2)



(上記一般式(2)中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にフルオロアルキル基又はフルオロアリール基を表わし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は前記一般式(1)と同一の基を表す。

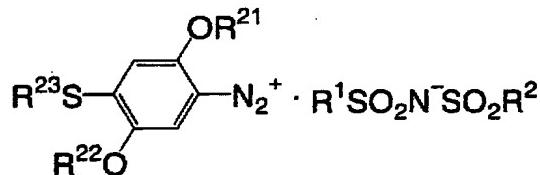
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【0016】

<3> ジアゾニウム塩が、下記一般式(3)で表わされる化合物である前記<1>又は<2>に記載の感熱記録材料である。

【化8】

一般式(3)



(上記一般式(3)中 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表わし、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。

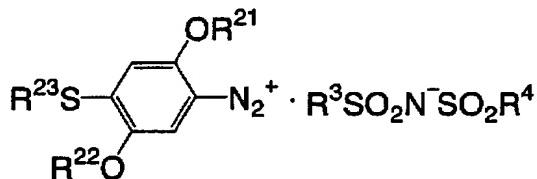
また、 R^1 及び R^2 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【0017】

<4> ジアゾニウム塩が、下記一般式(4)で表わされる化合物である前記<1>ないし<3>のいずれかに記載の感熱記録材料である。

【化9】

一般式(4)



(上記一般式(4)中 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にフルオロアルキル基又はフルオロアリール基を表わし、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。

また、 R^3 及び R^4 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【0018】

<5> 前記カプラーが下記一般式(5)で表される化合物である前記<1>ないし<4>のいずれかに記載の感熱記録材料である。

【化10】

一般式(5) $\text{E}^1-\text{CH}_2-\text{E}^2$

(上記一般式(5)中 E^1 及び E^2 はそれぞれ独立に電子吸引性基を表す。 E^1 及び E^2 が互いに結合し環を形成しても良い。)

【0019】

<6> 前記一般式(1)ないし一般式(4)のいずれかのジアゾニウム塩がマイクロカプセルに内包されている前記<1>ないし<5>のいずれかに記載の感熱記録材料である。

【0020】

<7> 前記一般式(1)ないし一般式(4)のいずれかのジアゾニウム塩を内包するマイクロカプセルのカプセル壁がポリウレタン及び/又はポリウレアを構成成分とする前記<6>に記載の感熱記録材料である。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層中にカプラーとジアゾニウム塩を有し、

該ジアゾニウム塩が下記に詳説する一般式(1)で表される化合物であることを特徴とし、更に、界面活性剤、有機塩基、発色助剤、酸化防止剤、遊離基発生剤等が含有されることが好ましい。

以下に、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。

【0022】

《感熱記録材料》

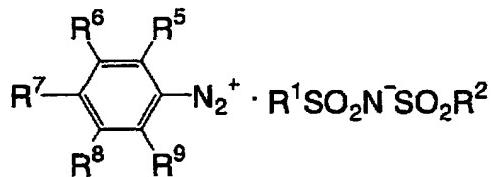
<ジアゾニウム塩>

本発明の感熱記録材料は、下記一般式(1)で表されるジアゾニウム塩を含有することを特徴とする。

【0023】

【化11】

一般式(1)



【0024】

上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表わす。 R^1 又は R^2 で表わされるアルキル基は置換基を有していてもよく総炭素数1から20のアルキル基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、ノルマルブチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基及びパーフルオロオクチル基等を挙げることができる。この中でも、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基又はパーフルオロオクチル基等のフルオロアルキル基が特に好ましい。

【0025】

上記一般式(1)において、 R^1 又は R^2 で表わされるアリール基は置換基を有していてもよく総炭素数6から20のアリール基が好ましい。たとえば、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-メトキシカルボニ

ルフェニル基、2-メトキシカルボニルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基及びペンタフルオロフェニル基を挙げることができる。この中でも4-フルオロフェニル基又はペンタフルオロフェニル基等のフルオロアリール基が特に好ましい。

【0026】

上記一般式(1)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、アミド基又はニトロ基を表わす。

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が互いに結合し環を形成しても良い。

【0027】

上記一般式(1)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表わされるアルキル基は、置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数1から30のアルキル基が好ましく、たとえば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、3,5,5,-トリメチルヘキシル基、ノルマルデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、アリル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-(2,5-ジーターシャリーアミルフェノキシ)エチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基、2-イソプロピルオキシエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-エトキシカルボニルメチル基、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル基、トリクロロメチル基又はトリフルオロメチル基が好ましい。

【0028】

上記一般式(1)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表わされるアリール基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリール基が好ましく、たとえばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル

基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-アセトアミドフェニル基、4-オクタノイルアミノフェニル基又は4-(4-メチルフェニルスルホニルアミノ)フェニル基が好ましい。

【0029】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるアルコキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルコキシ基が好ましい。たとえば、メトキシ基、エトキシ基、ノルマルプロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ノルマルブチルオキシ基、ターシャリーブチルオキシ基、ノルマルヘキシルオキシ基、ノルマルオクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5,-トリメチルヘキシルオキシ基、ノルマルデシルオキシ基、ノルマルドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、3-ペンチルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-フェノキシエトキシ基、ネオペンチルオキシ基、2-(2,5-ジターシャリーアミルフェノキシ)エトキシ基、2-ベンゾイルオキシエトキシ基、メトキカルボニルメチルオキシ基、メトキカルボニルエチルオキシ基、ブトキシカルボニルエチルオキシ基又は2-イソプロピルオキシエチルオキシ基が好ましい。

この中でも特に3-ペンチルオキシ基、ノルマルヘキシルオキシ基、ノルマルオクチルオキシ基、3,5,5,-トリメチルヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基又はネオペンチルオキシ基が好ましい。

【0030】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるアリールオキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から20のアリールオキシ基が好ましい。たとえばフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基又は2-クロロフェノキシ基が好ましい。

この中でも特にフェノキシ基又は4-メチルフェノキシ基が好ましい。

【0031】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるアシル

基は置換基を有していても良く、総炭素数2から30のアシル基が好ましい。たとえばアセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基又はベンゾイル基が好ましい。

【0032】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるアルコキシカルボニル基は置換基を有していても良く、総炭素数2から30のアルコキシカルボニル基が好ましい。例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基又はブトキシカルボニル基が好ましい。

【0033】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるアリールオキシカルボニル基は置換基を有していても良く、総炭素数7から30のアリールオキシカルボニル基が好ましい。例えばフェノキシカルボニル基が好ましい。

【0034】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるカルバモイル基は置換基を有していても良く、総炭素数1から30のカルバモイル基が好ましい。例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N,N-ジオクチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピロリジノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基又はヘキサメチレンイミノカルボニル基が好ましい。

【0035】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるアルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルキルチオ基が好ましい。たとえば、メチルチオ基、エチルチオ基、ノルマルブチルチオ基、ターシャリーブチルチオ基、ノルマルヘキシリチオ基、ノルマルオクチルチオ基、2-エチルヘキシリチオ基、ノルマルドデシリチオ基、シクロヘキシリチオ基、ベンジルチオ基またはエトキシカルボニルメチルチオ基が好ましい。

この中でも特にノルマルブチルチオ基、ノルマルオクチルチオ基又はベンジルチオ基が好ましい。

【0036】

上記一般式（1）において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表わされるアリールチオ基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリールチオ基が好ましく、たとえばフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、3-メチルフェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基又は2-クロロフェニルチオ基が好ましい。

この中でも特にフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基又は4-クロロフェニルチオ基が好ましい。

【0037】

上記一般式（1）において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表わされるアルキルスルホニル基は、置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルキルスルホニル基が好ましい。たとえば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ノルマルブチルスルホニル基、ノルマルヘキシルスルホニル基、ノルマルオクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ノルマルデシルスルホニル基、ノルマルドデシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、ベンジルスルホニル基又はエトキシカルボニルメチルスルホニル基が好ましい。

この中でも特にノルマルデシルスルホニル基、ノルマルドデシルスルホニル基又はベンジルスルホニル基が好ましい。

【0038】

上記一般式（1）において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表わされるアリールスルホニル基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリールスルホニル基が好ましく、たとえばフェニルスルホニル基、4-メチルフェニルスルホニル基、3-メチルフェニルスルホニル基、2-メチルフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基又は2-クロロフェニルスルホニル基が好ましい。

この中でも特にフェニルスルホニル基又は4-メチルフェニルスルホニル基が好ましい。

【0039】

上記一般式（1）において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表わされるアミノ

基は置換基を有していても無置換でも良い。例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、N-メチル-N-オクチルアミノ基、N-メチル-N-ドデシルアミノ基、N-メチル-N-2-オクタノイルオキシエチルアミノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ヘキサメチレンイミノ基、4-(2-エチルヘキシル)ピペラジノ基、4-ベンゼンスルホニルピペラジノ基、インドリノ基、ビス(N, N-ジブチルカルバモイルメチル)アミノ基又はN-メチル-N-ベンジルアミノ基が好ましい。

この中でも特にジメチルアミノ基、N-メチル-N-ドデシルアミノ基、ピロリジノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基又はヘキサメチレンイミノ基が好ましい。

【0040】

上記一般式(1)において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で表わされるアミド基は置換基を有していても無置換でも良い。例えばアセトアミド基、プロピオニルアミノ基、ピパロイルアミノ基、N-メチルアセトアミド基、ベンズアミド基、2-メトキシベンズアミド基、4-メトキシベンズアミド基又は2-オキソピロリジノ基が好ましい。この中でも特にアセトアミド基、2-メトキシベンズアミド基又は2-オキソピロリジノ基が好ましい。

【0041】

上記一般式(1)において、R¹とR²が互いに結合する場合、結合により形成される環としては5員又は6員の複素環が好ましく、o-ベンゼンジスルホン酸イミドアニオン、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-o-ベンゼンジスルホン酸イミドアニオン、2, 6-ジチアピペリジン-2, 2, 6, 6-テトラオキシドアニオン又は3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 6-ジチアピペリジン-2, 2, 6, 6-テトラオキシドアニオンが特に好ましい。

R³乃至R⁷の内の任意の2つが互いに結合する場合、形成される環としては5員又は6員の不飽和環又は複素環が好ましく、ベンゼン環、シクロヘキセン環又はオキサジン環が特に好ましい。

【0042】

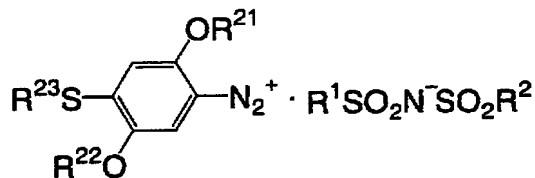
本発明の一般式(1)で表されるジアゾニウム塩は、更に、下記一般式(3)

で表される構造を有することが好ましい。

【0043】

【化12】

一般式(3)



【0044】

上記一般式(3)において、R¹及びR²は上記一般式(1)と同義である。

上記一般式(3)において、R²¹又はR²²で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、イソペンチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、3,5,5,-トリメチルヘキシル基、ノルマルドデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、アリル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-イソプロピルオキシエチル基、2-アリルオキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-(2,5-ジーターシャリーアミルフェノキシ)エチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基又はブトキシカルボニルエチル基が好ましい。

この中でも特にエチル基、ノルマルブチル基、ノルマルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3,5,5,-トリメチルヘキシル基、2-イソプロピルオキシエチル基が好ましい。

【0045】

上記一般式(3)において、R²¹又はR²²で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、

4-クロロフェニル基又は2-クロロフェニル基が好ましい。

この中でも特にフェニル基又は4-メチルフェニル基が好ましい。

【0046】

上記一般式(3)において、R²³で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、イソペンチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、3,5,5,-トリメチルヘキシル基、ノルマルドデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、アリル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-(2,5-ジーターシャリーアミルフェノキシ)エチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基又はブトキシカルボニルエチル基が好ましい。

この中でも特にノルマルブチル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基又はベンジル基が好ましい。

【0047】

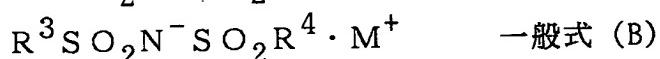
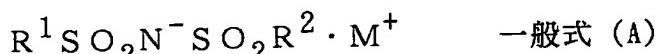
上記一般式(3)において、R²³で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基又は2-クロロフェニル基が好ましい。

この中でも特にフェニル基、4-メチルフェニル基又は4-クロロフェニル基が好ましい。

【0048】

<ジアゾニウム塩の製造方法>

本発明の一般式(1)ないし(4)で示されるジアゾニウム塩は、既知の方法で製造が可能である。すなわち、対応するアニリン誘導体を酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸又は亜硝酸イソアミル等を用いてジアゾ化した後、下記一般式(A)、または一般式(B)で表される化合物を添加し、塩交換することにより得られる。



前期式中、 R^1 及び R^2 は前記一般式(1)と、 R^3 及び R^4 は前記一般式(2)と同義である。 M^+ はカチオンを表し、該カチオンは無機のカチオンが好ましく、その中でもリチウムイオン、ナトリウムイオン又はカリウムイオンが特に好ましい。

【0049】

本発明の一般式(1)ないし(4)で示されるジアゾニウム塩は、油状物、結晶状態のいずれであってもよいが、取扱い性の面で結晶状態のものが好ましい。これらの一般式(1)ないし(4)で示されるジアゾニウム塩は、単独で用いてもよいし、2種以上併用することもできる。前記一般式(1)ないし(4)で示される化合物を感熱記録材料に用いる場合、感熱記録層中において、0.02~5g/m²の範囲で用いることが好ましいが、発色濃度の点からは0.1~4g/m²の範囲で用いることが特に好ましい。

【0050】

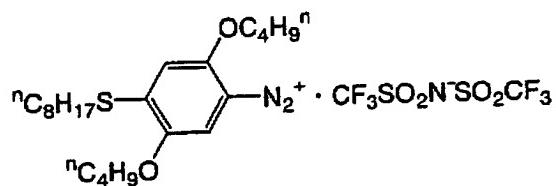
又前記ジアゾニウム塩の安定化のために塩化亜鉛、塩化カドミウム塩化スズ等を用いて錯化合物を形成させジアゾニウム化合物の安定化を行うこともできる。これらのジアゾ化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

以下に本発明のジアゾニウム塩を具体的に例示するが、本発明のジアゾニウム塩はこれに限定されるものではない。

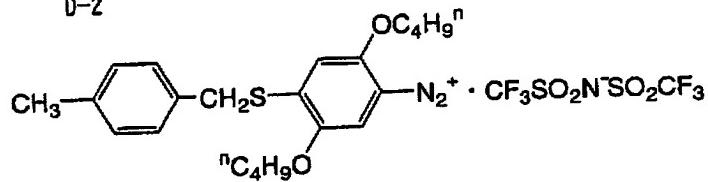
【0051】

【化13】

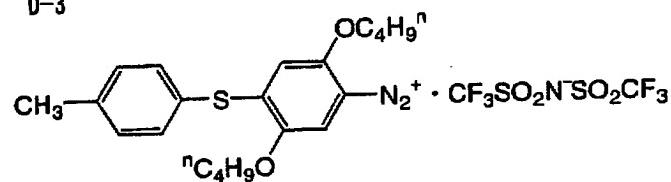
D-1



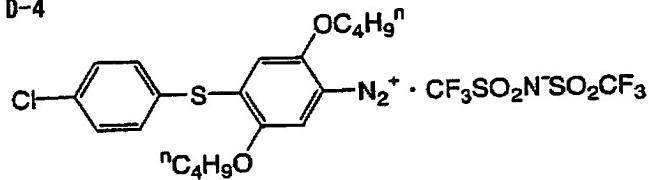
D-2



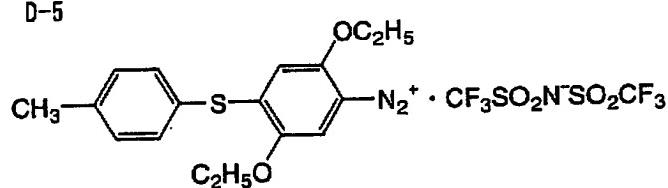
D-3



D-4



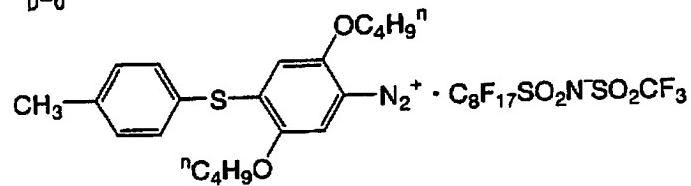
D-5



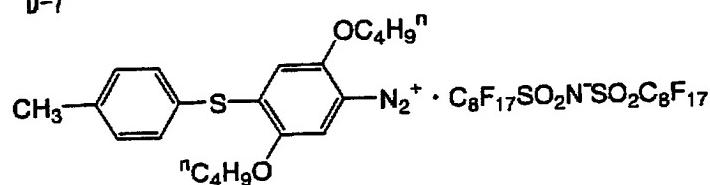
【0052】

【化14】

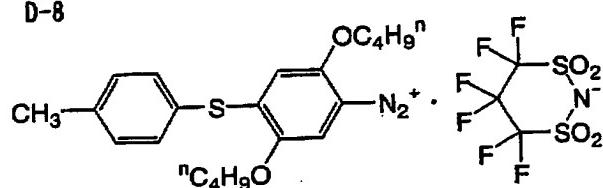
D-6



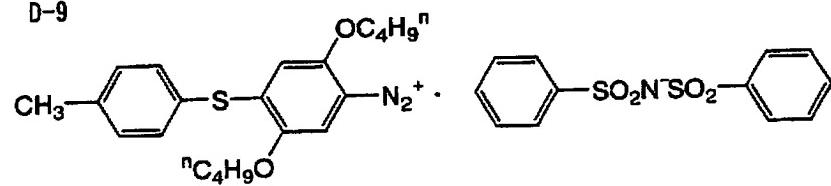
D-7



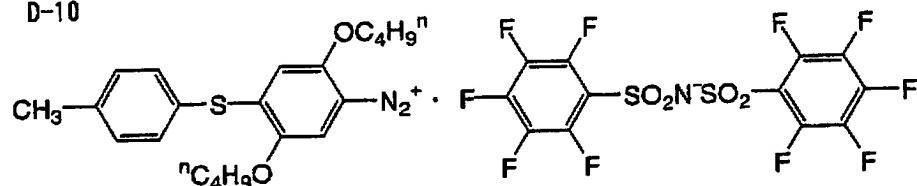
D-8



D-9



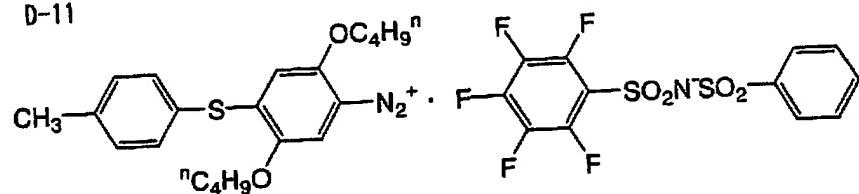
D-10



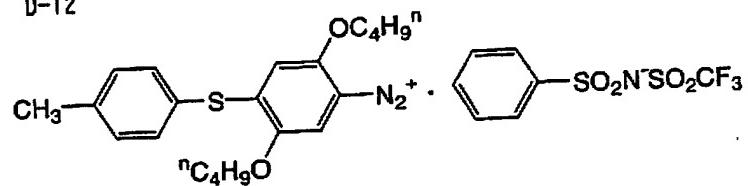
【0053】

【化15】

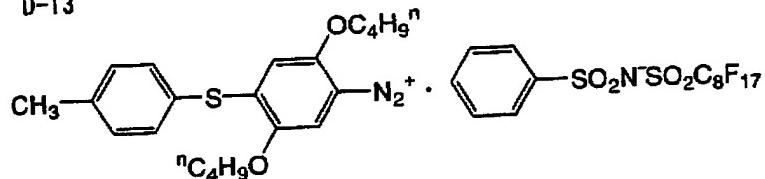
D-11



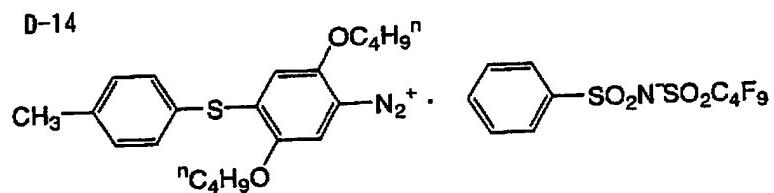
D-12



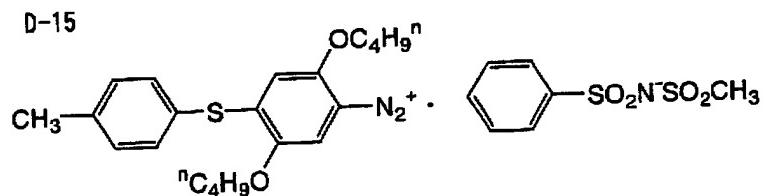
D-13



D-14



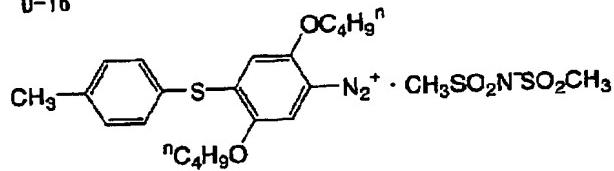
D-15



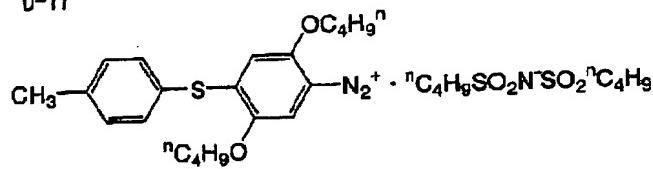
【0054】

【化16】

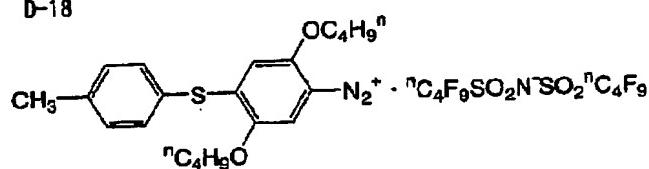
D-16



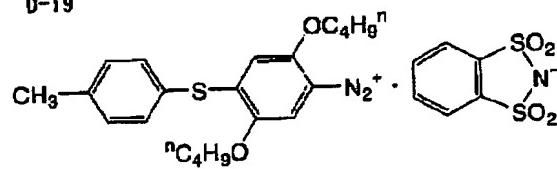
D-17



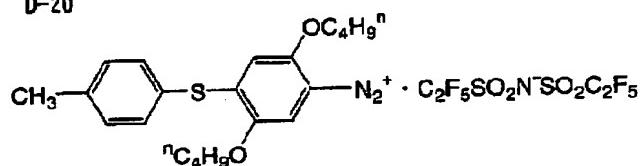
D-18



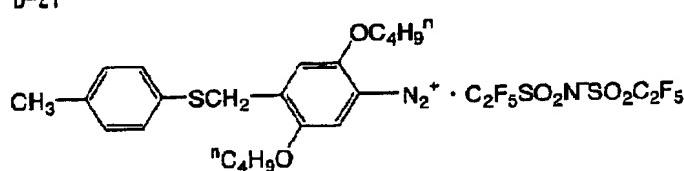
D-19



D-20



D-21



【0055】

<カプラー>

次に、本発明の感熱記録材料において使用可能なカプラー（カップリング成分）について説明する。

前記カプラーは、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気でジアゾニウム塩とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も使用可能である。ハロゲン化銀写真感光材料用のいわゆる4当量カプラーはすべてカプラーとして使用可能である。これらは目的とする色相に応じて選択することが可能である。

例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げられ本発明の目的に合致する範囲で使用される。

【0056】

前記カプラーの具体例としては、例えば、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ジアニリド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサンジオン、1,3-シクロヘキサンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1,3-シクロヘキサンジオン、5-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサンジオン、

【0057】

N, N' -ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N' -ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N' -n-オタタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N' -(2, 5-ジ-n-オクチルオキジフェニル) バルビツール酸、N, N' -ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル) バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド) トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル) ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ビバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

【0058】

カプラーの詳細については、特開平4-201483号公報、特開平7-223367号公報、特開平7-223368号公報、特開平7-323660号公報、特願平5-278608号明細書、特願平5-297024号明細書、特願平6-18669号公報、特願平6-18670号明細書、特願平7-316280号明細書、特願平8-027095号明細書、特願平8-027096号明細書、特願平8-030799号明細書、特願平8-12610号明細書、特願平8-132394号明細書、特願平8-358755号明細書、特願平8-358756号明細書、特願平9-069990号明細書等に記載されている。

【0059】

上記のうち、本発明においては、下記一般式(5)で表される化合物又はその互変異性体が特に好ましい。

以下に、一般式(5)で表されるカプラーについて詳述する。

【化17】



【0060】

一般式(5)において、 E^1 及び E^2 は、それぞれ独立に、電子吸引性基を表す。また、 E^1 及び E^2 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0061】

前記 E^1 及び E^2 で表される電子吸引性基とは、Hammettの σp 値が正である置換基を意味し、これらは同一であっても異なっていてもよく、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基；カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フエニルカルバモイル基、N-[2,4-ビス(ペンチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基；メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のアルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基；ジエチルホスホノ基等のホスホノ基；ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基；ヘテロ環基；ニトロ基；イミノ基；シアノ基が好適に挙げられる。

【0062】

また、 E^1 及び E^2 で表される電子吸引性基は、両者が結合し環を形成してもよい。 E^1 及び E^2 で形成される環としては、5員ないし6員の炭素環又は複素環が好ましい。

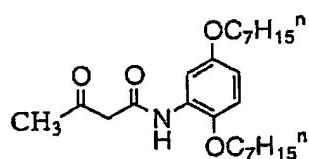
【0063】

以下に、一般式(5)で表されるカプラーの具体例として例示化合物(B-1)～(B-38)を示す。なお、以下に示すカプラーの互変異性体も好適なものとして挙げることができる。

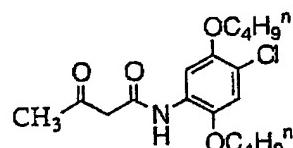
【0064】

【化18】

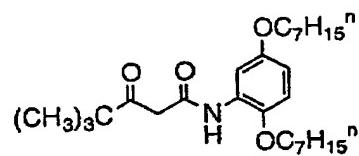
B-1



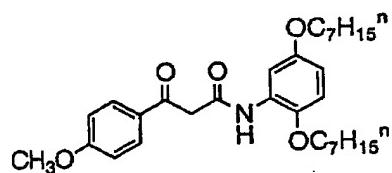
B-2



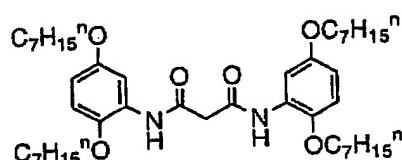
B-3



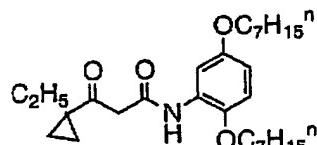
B-4



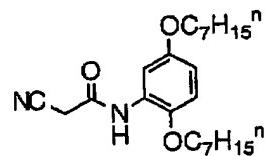
B-5



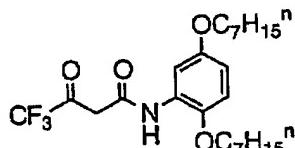
B-6



B-7



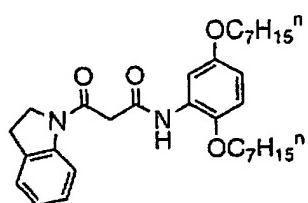
B-8



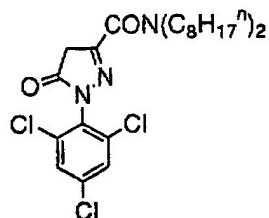
【0065】

【化19】

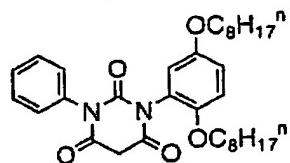
B-9



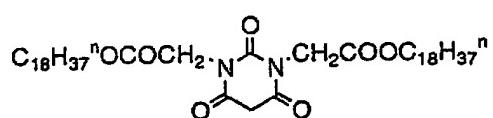
B-10



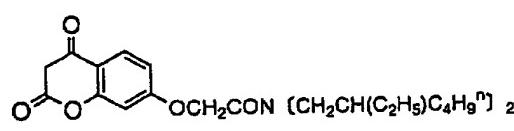
B-11



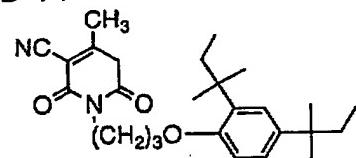
B-12



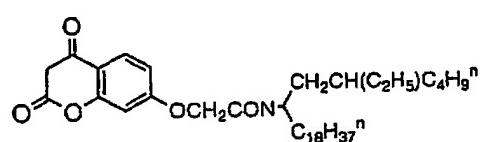
B-13



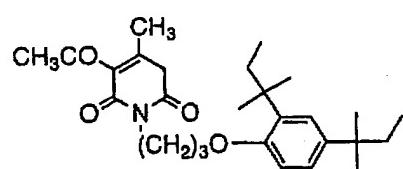
B-14



B-15



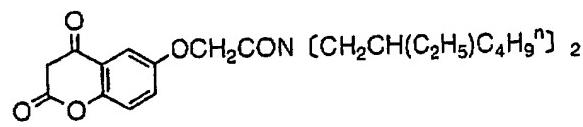
B-16



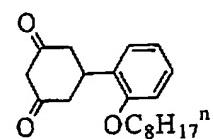
【0066】

【化20】

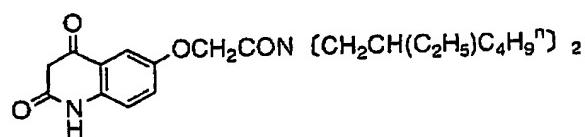
B-17



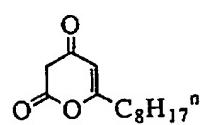
B-18



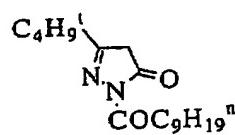
B-19



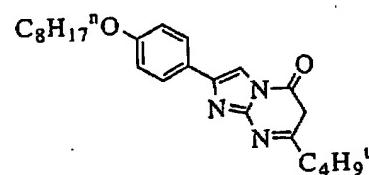
B-20



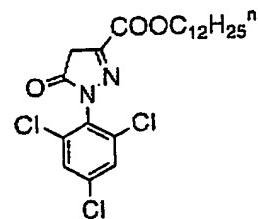
B-21



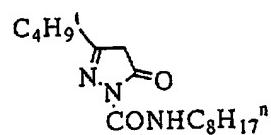
B-22



B-23



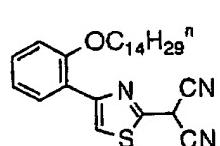
B-24



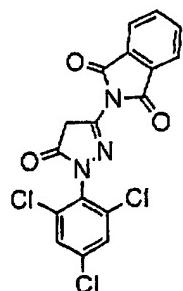
【0067】

【化21】

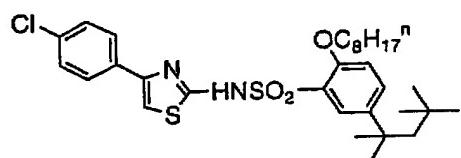
B-25



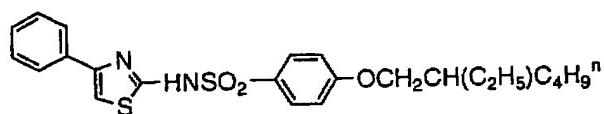
B-26



B-27



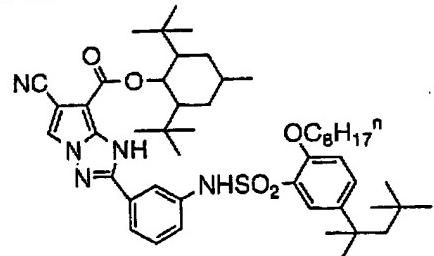
B-28



B-29



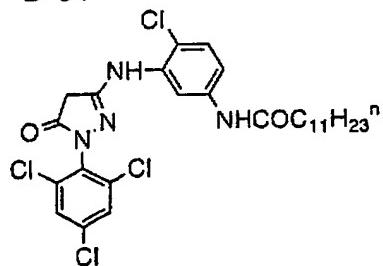
B-30



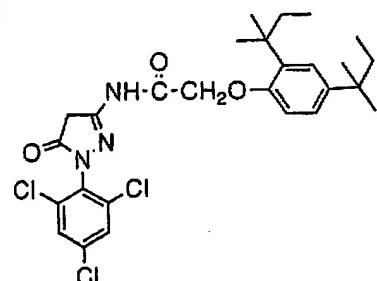
【0068】

【化22】

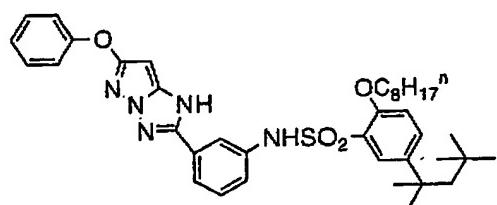
B-31



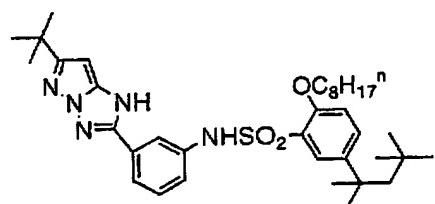
B-32



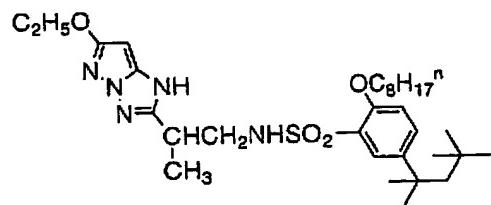
B-33



B-34



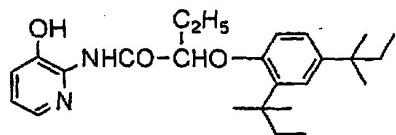
B-35



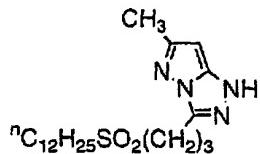
【0069】

【化23】

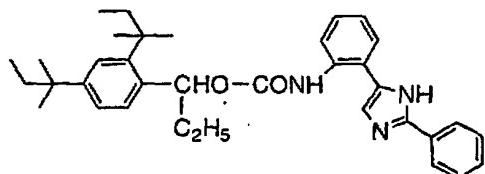
B-36



B-37



B-38



【0070】

前記カプラーの互変異性体とは、上記に代表されるカプラーの異性体として存在するものであって、その両者間で構造が容易に変化し合う関係にあるものをいい、本発明に用いるカプラーとしては、該互変異性体も好ましい。

【0071】

<界面活性剤>

本発明に用いられるカプラーは、塩基性物質、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることができるが、水に難溶性または不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および/または水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0072】

この場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。これらの中でもエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、または他のオイル

との併用も可能である。

【0073】

上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルおよびメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0074】

これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有させる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げることができる。

【0075】

また、水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0076】

<有機塩基>

本発明においては、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加えることもできる。これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。上記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられ、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-2491

6号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものを使用できる。

【0077】

これらの中でも、特に、N, N' -ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N' -ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N' -ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N' -ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N' -ビス[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N' -メチルピペラジン、1, 4-ビス{[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0078】

本発明においては、ジアゾ化合物1質量部に対するカプラーおよび有機塩基の使用量は、それぞれ0.1~30質量部であることが好ましい。

【0079】

<発色助剤>

また、本発明は、上記した有機塩基の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質であり、カプラー、塩基性物質、もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用によって、ジアゾ化合物、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい状況を作るためのものである。

【0080】

本発明に用いられる発色助剤として、例えば低エネルギーで迅速かつ完全に熱印画がおこなわれるよう、記録層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物ヒドロキシ化合物等を加えることができる。

【0081】

<酸化防止剤>

本発明の感熱記録材料においては、熱発色画像の光および熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0082】

さらに、本発明においては感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの各種添加剤の具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89

877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載されてる化合物を挙げることができる。

【0083】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0084】

これらの酸化防止剤および各種添加剤の添加量は、ジアゾ化合物1質量部に対して0.05~100質量部の割合であることが好ましく、特に0.2~30質量部であることが好ましい。このような公知の酸化防止剤および各種添加剤はジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカプラーや塩基性物質、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。また酸化防止剤および各種添加剤を単独または複数併用することができるるのは勿論である。また、保護層に添加または存在させることもできる。

【0085】

これらの酸化防止剤および各種添加剤は同一層に添加しなくてもよい。さらに

これらの酸化防止剤および各種添加剤を組み合わせて複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。

【0086】

<遊離基発生剤等>

本発明の感熱記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、ジアゾ化合物1質量部に対して、遊離基発生剤0.01～5質量部が好ましい。

【0087】

また同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエster、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾ化合物1質量部に対して0.2～20質量部の割合で用いる。前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

【0088】

本発明では以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0089】

<マイクロカプセル化の方法>

マイクロカプセル形成方法としては、従来公知のマイクロカプセルの形成方法（米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書など）を用いることができ、具体的には界面重合法や内部重合法が適している。具体的には、ジアゾニウム塩をマイクロカプセル壁前駆体（壁材）などと共に水に難溶又は不溶の有機溶剤に溶解して油相とし、これを水溶性高分子の水溶液（水相）中に添加してホモジナイザーなどにより乳化分散し、昇温してマイクロカプセル壁となる高分子膜（壁膜）を油／水界面に形成して得られる。

本発明においては、特に油相の調製に際して、該油相成分のうち、カプセル壁材成分及び界面活性剤成分を除く、マイクロカプセルに内包すべき油溶成分の全不揮発性油溶成分に占めるジアゾニウム塩の濃度を20～70質量%に調整する。

【0090】

壁膜となる高分子物質（壁材）としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンーアクリレート共重合体樹脂、スチレンーメタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。中でも、ポリウレタン樹脂及び／又はポリウレア樹脂を構成成分とする壁膜を有するマイクロカプセルが好ましい。

【0091】

以下、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法を一例に説明する。

まず、ジアゾニウム塩は、カプセルの芯となる疎水性の有機溶媒（必要に応じ低沸点溶媒を含む）に溶解又は分散させ、マイクロカプセルの芯となる油相（有機溶媒溶液）を調製する。このとき、該油相側に壁材としての多価イソシアネートや、均一に乳化分散し安定化させる目的で界面活性剤、を更に添加してもよい。また、褪色防止剤やステイン防止剤等の添加剤を添加してもよい。

【0092】

本発明においては、前記油相（有機溶媒溶液）において、該油相成分のうち、カプセル壁材成分（多価イソシアネート）及び界面活性剤、並びに低沸点溶媒を

除いた、油溶成分の全不揮発性油溶成分に占めるジアゾニウム塩の濃度を20～70質量%に調整する。換言すると、本例で油相を構成する油溶成分である、ジアゾニウム塩と高沸点有機溶媒（沸点100℃以上）とその他油溶性の添加剤との全不揮発性油溶成分の20～70質量%となるように調整する。

【0093】

前記多価イソシアネート化合物としては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましく、2官能のイソシアネート化合物であってもよい。具体的には、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビューレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物等が挙げられる。

特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号等に記載の化合物も好ましい。

【0094】

多価イソシアネートの使用量としては、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12μmで、壁厚みが0.01～0.3μmとなるように決定され、その分散粒子径としては、0.2～10μm程度が一般的である。

【0095】

前記界面活性剤は、公知の乳化用界面活性剤を使用でき、該界面活性剤を添加する場合の添加量としては、油相質量に対して0.1～5質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。

【0096】

前記油相の調製に際し、ジアゾニウム塩を溶解、分散する前記疎水性の有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましく、例えば、アルキルナ

フタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類等が挙げられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。

また、ジアゾニウム塩の前記有機溶媒に対する溶解性が劣る場合は、ジアゾニウム塩の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用してもよく、該低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0097】

即ち、ジアゾニウム塩は、疎水性の有機溶媒、低沸点溶媒に対する適當な溶解度を有することが好ましく、具体的には、下記ジアゾニウム塩の濃度調整を容易に行い得る点で、溶媒への溶解度は5%以上が好ましい。尚、水に対する溶解度は1%以下が好ましい。

【0098】

続いて、調製した油相を水相中に乳化分散する。このとき、水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。前記水溶性高分子は、分散を均一かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここでも、更に均一に乳化分散し安定化させる目的で、上記同様の界面活性剤を添加してもよい。

【0099】

前記水相に用いる水溶性高分子としては、乳化しようとする温度における、水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール及びその変成物、ポリアクリル酸アミド及びその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシ

メチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

また、前記水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、若しくは低いことが好ましく、例えば、ゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成する等して反応性をなくしておくことが望ましい。

【0100】

水相中に油相を加えた乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

水相中又は油相の疎水性溶媒中に、更にポリオール及び／又はポリアミンを添加しておけば、多価イソシアネートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして用いることができる。上記反応において、反応温度を高く保ち、或いは、適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

【0101】

前記ポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

尚、上記の多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、或いは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））に詳細な記載がある。

【0102】

前記乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置の中から適宜選択して行うことができる。

乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させる目的で、乳化物は30～70℃に加温される。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。また、反応中に凝集防止用の分散物を添加してもよい。

重合反応時は、その進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもつておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応

させることにより、目的のジアゾニウム塩内包マイクロカプセルを得ることができる。

【0103】

《感熱記録材料の製造方法》

本発明の感熱記録材料は、ジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、カプラー、および有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法によって塗布乾燥して、固型分2.5~30g/m²の感熱層を設けることが好ましい。本発明の感熱記録材料においては、マイクロカプセル、カッティング成分、塩基などが同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特願昭59-177669号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0104】

本発明の感熱記録材料において使用されるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類などを使用することができる。水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等およびこれらの変成物等が挙げられ、ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0105】

本発明の感熱記録材料に使用できる顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができる。具体的には、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウ

ム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0106】

本発明の感熱記録材料においてはその必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤およびその前駆体など各種添加剤を使用することができる。

【0107】

<保護層>

本発明の感熱記録材料には必要に応じて記録層の表面に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合物ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルビロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹼、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。保護層の塗布量は0.2~5g/m²が好ましく、さらには0.5~2g/m²が好ましい

。またその膜厚は0.2~5μmが好ましく、特に0.5~2μmが好ましい。

本発明の感熱記録材料に保護層を使用する場合、保護層中に公知の紫外線吸収剤やその前駆体を含有してもよい。

【0108】

<支持体>

本発明の支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。支持体のカールバランスを補正するため或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。このバックコート層についても上記保護層と同様にして設けることができる。

【0109】

本発明の感熱記録材料の記録面にサーマルヘッド等で加熱すると、ポリウレアおよび／またはポリウレタンのカプセル壁が軟化し、カプセル外のカプラーと塩基化合物とがカプセル内に進入して発色する。発色後はジアゾ化合物の吸収波長の光を照射する事により、ジアゾ化合物が分解しカプラーとの反応性を失うため画像の定着がおこなわれる。

【0110】

上記定着光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられ、この発光スペクトルが感熱記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルにほぼ一致していることが効率よく定着でき好ましい。本発明においては、発光中心波長が400nmより長波長の定着光源が特に好ましい。

【0111】

また、本発明では、光分解波長が異なる光分解性ジアゾ化合物を別層に用いることにより多色記録材料とすることもできる。

本発明の感熱記録材料を多層多色感熱記録材料とした場合には感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることもできる。この中間層はゼラチン、フルカル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分

子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

【0112】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

(1) ゼラチン溶液の調製

<フタル化ゼラチン溶液の調製>

フタル化ゼラチン(商品名；MGPゼラチン,ニッピコラーゲン(株)製)3.2部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液,ダイトーケミックス(株)製)0.9143部、イオン交換水367.1部を混合し、40℃にて溶解し、フタル化ゼラチン水溶液を得た。

【0113】

<アルカリ処理ゼラチン溶液の調製>

アルカリ処理低イオンゼラチン(商品名；#750ゼラチン,新田ゼラチン(株)製)2.5.5部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液,ダイトーケミックス(株)製)0.7286部、水酸化カルシウム0.153部、イオン交換水143.6部を混合し、50℃にて溶解し、乳化物作成用ゼラチン水溶液を得た。

【0114】

(2) イエロー感熱記録層液の調整

<ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)の調製>

酢酸エチル17.2部に、ジアゾニウム塩化合物(例示化合物D-3)4.9部、モノイソプロピルビフェニル4.6部、フタル酸ジフェニル4.4部およびジフェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)fosfinオキサイド(商品名：ルシリントPO,BASFジャパン(株)製)0.4部を添加し40℃に加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート/ビスフェノールA付加物の混合物(商品名；タケネートD119N(50質量%酢酸エチル溶液),三井武田ケミ

カル(株)製)8.8部を添加し、均一に攪拌し混合液(I)を得た。

【0115】

別途、前記フタル化ゼラチン水溶液60.6部にイオン交換水16.3部、Scraph AG-8(50質量%)日本精化(株)製)0.34部添加し、混合液[II]を得た。

混合液(II)に混合液(I)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、40℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68(オルガノ(株)製)4.0部、アンバーライトIRC50(オルガノ(株)製)8.0部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固体分濃度が20.0%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.355μmであった。

【0116】

<カプラー化合物乳化液(a)の調製>

酢酸エチル33.0部に、カプラー化合物(N-(2'、5'-ジノルマルヘプチルオキシ)フェニルアセトアセトアニリド; 例示化合物B-1)10.2部とトリフェニルグアニジン(保土ヶ谷化学(株)製)9.9部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(商品名; ビスフェノールM(三井化学(株)製))20.0部、3,3,3',3'-(m-テトラメチル-5,5',6,6'-(m-テトラ(1-プロピロキシ)-1,1'-スピロビスインダン-3,3部、4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゼンスルホン酸アミド(マナック(株)製)14.6部、4-n-ペニチルオキシベンゼンスルホン酸アミド(マナック(株)製)6.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名パイオニンA-41-C 70%メタノール溶液, 竹本油脂(株)製)4.2部を溶解し、混合液(III)を得た。

【0117】

別途前記アルカリ処理ゼラチン水溶液208.3部にイオン交換水107.3部を混合し、混合液(IV)を得た。

混合液(IV)に混合液(III)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固体分濃度が22質量%になるように濃度調節を行った。得られたカプラー化合物乳化物の粒径は粒径測定(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.22μmであった。

更に上記カプラー化合物乳化物100部に対して、SBRラテックス(商品名SN-307, 48%液、住化エイビースラテックス(株)製)を22%に濃度調整したものを9部添加して均一に攪拌してカプラー化合物乳化液(a)を得た。

【0118】

<塗布液(a)の調製>

前記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)、および前記カプラー化合物分乳化液(a)を、内包しているカプラー化合物/ジアゾ化合物のモル比が2/1になるように混合し、感熱記録層用塗布液(a)を得た。

【0119】

(3) 中間層用塗布液の調製

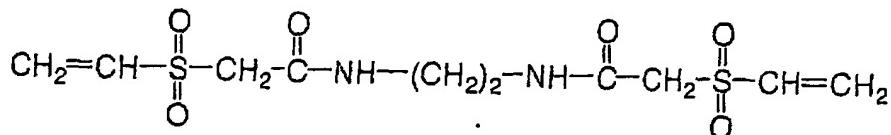
アルカリ処理低イオンゼラチン(商品名: #750ゼラチン, 新田ゼラチン(株)製)98.0部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液, ダイトケミックス(株)製)2.857部、水酸化カルシウム0.5部、イオン交換水51.1部を混合し、50℃にて溶解し、中間層作成用ゼラチン水溶液を得た。

前記中間層作成用ゼラチン水溶液10.0部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製2.0質量%水溶液)0.05部、硼酸(4.0質量%水溶液)1.5部、ポリスチレンスルホン酸(一部水酸化カリウム中和型)水溶液(5質量%)0.19部、下記化合物(J)(和光純薬(株)製)の4質量%水溶液3.5部、下記化合物(J')(和光純薬(株)製)の4質量%水溶液1.2部、イオン交換水0.67部を混合し、中間層用塗布液とした。

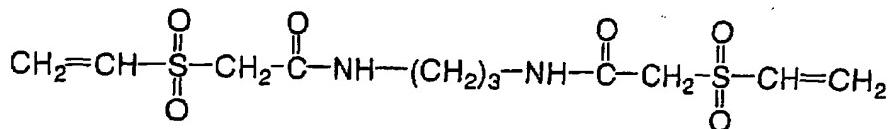
【0120】

【化24】

化合物(J)



化合物(J')



【0121】

(4) 光透過率調整層用塗布液の調製

<紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製>

酢酸エチル 7.1部に紫外線吸収剤前駆体として[2-アリル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-t-オクチルフェニル]ベンゼンスルホナート 14.5部、2,2'-t-オクチルハイドロキノン 4.0部、磷酸トリクレジル 1.9部、α-メチルスチレンダイマー(商品名:MSD-100,三井化学(株)製) 5.7部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名バイオニンA-41-C(70%メタノール溶液),竹本油脂(株)製) 0.45部を溶解し均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(商品名:タケネートD110N(7.5質量%酢酸エチル溶液),三井武田ケミカル(株)製) 54.7部を添加し、均一に攪拌し紫外線吸収剤前駆体混合液(VII)を得た。

【0122】

別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール(商品名:KL-318,クラレ(株)製) 5.2部に3.0質量%磷酸水溶液 8.9部、イオン交換水 53.2.6部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液を作成した。

前記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液 51.6.06部に前記紫外線吸収剤前駆体混合液(VII)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(

株)製)を用いて20℃の下で乳化分散した。得られた乳化液にイオン交換水254.1部を加え均一化した後、40℃下で攪拌しながら3時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトMB-3(オルガノ(株)製)94.3部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除きカプセル液の固形分濃度が13.5%になるように濃度調節した。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700,堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で $0.23 \pm 0.05 \mu\text{m}$ であった。このカプセル液859.1部にカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックス(商品名:SN-307,(48質量%水溶液),住友ノーガタック(株)製)2.416部、イオン交換水39.5部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液を得た。

【0123】

<光透過率調整層用塗布液の調製>

前記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液1000部、フッ素系界面活性剤(商品名:メガファックF-120, 5質量%水溶液,大日本インキ化学工業(株))5.2部、4質量%水酸化ナトリウム水溶液7.75部、(4-ノニルフェノキシリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製)2.0質量%水溶液)73.39部を混合し、光透過率調整層用塗布液を得た。

【0124】

(5) 保護層用塗布液の調製

<保護層用ポリビニルアルコール溶液の作成>

ビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合物(商品名:EP-130,電気化學工業(株)製)160部、アルキルスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステルの混合液(商品名:ネオスコアCM-57,(54質量%水溶液),東邦化学工業(株)製)8.74部、イオン交換水3832部を混合し、90℃のもとで1時間溶解し均一な保護層用ポリビニルアルコール溶液を得た。

【0125】

<保護層用顔料分散液の作成>

硫酸バリウム(商品名:BF-21F,硫酸バリウム含有量93%以上,堺化学工業(株)製)8部に陰イオン性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤(商品名:ポイズ532A(

4.0質量%水溶液),花王(株)製)0.2部、イオン交換水11.8部を混合し、ダイノミルにて分散して保護層用顔料分散液を作成した。この分散液は粒径測定(LA-910,堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で $0.15\mu m$ 以下であった。

上記硫酸バリウム分散液4.5.6部に対し、コロイダルシリカ(商品名:ヌーテックス〇(2.0質量%水分散液)、日産化学(株)製)8.1部を添加して目的の分散物を得た。

【0126】

<保護層用マット剤分散液の作成>

小麦澱粉(商品名:小麦澱粉S,新進食料工業(株)製)22.0部に1-2ベンズイソチアゾリン3オンの水分散物(商品名:PROXEL B.D,I.C.I(株)製)3.81部、イオン交換水19.76.19部を混合し、均一に分散し、保護層用マット剤分散液を得た。

【0127】

<保護層用塗布ブレンド液の調製>

前記保護層用ポリビニルアルコール溶液1000.0部に、フッ素系界面活性剤(商品名:メガファックF-120, 5質量%水溶液,大日本インキ化学工業(株))4.0部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製2.0質量%水溶液)5.0部、前記保護層用顔料分散液4.9.87部、前記保護層用マット剤分散液16.65部、ステアリン酸亜鉛分散液(商品名:ハイドリンF115, 20.5質量%水溶液,中京油脂(株)製)48.7部、イオン交換水28.0部を均一に混合し保護層用塗布ブレンド液を得た。

【0128】

(6) 下塗り層つき支持体

<下塗り層液の作製>

酵素分解ゼラチン(平均分子量:10000、PAGI法粘度:15mP、PAGI法ゼリ一強度:20g)4.0部をイオン交換水6.0部に加えて40℃で攪拌溶解して下塗り層用ゼラチン水溶液を調製した。

別途水膨潤性の合成雲母(アスペクト比:1000、商品名:ソマシフME100,コー

プケミカル社製)8部と水92部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、平均粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ の雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5質量%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。

40℃の40質量%の前記ゼラチン水溶液100部に、水120部およびメタノール556部を加え、十分攪拌混合した後、5質量%前記雲母分散液208部を加えて、十分攪拌混合し、1.66質量%ポリエチレンオキサイド系界面活性剤9.8部を加えた。そして液温を35℃から40℃に保ち、エポキシ化合物のゼラチン硬膜剤(ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX80)7.3部を加えて下塗り層用塗布液(5.7質量%)を調製し、下塗り用塗布液を得た。

【0129】

<下塗り層つき支持体の作製>

LBPS 50部、LBPK 50部からなる木材パルプをディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300ccまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、硫酸アルミニウム1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部をいずれもパルプに対する絶乾重量比で添加し長綱抄紙機により坪量114g/m²の原紙を抄造しキャレンダー処理によって厚み100μmに調整した。

次に原紙の両面にコロナ放電処理を行った後、溶融押し出し機を用いてポリエチレンを樹脂厚36μmとなるようにコーティングしマット面からなる樹脂層を形成した(この面をウラ面と呼ぶ)。次に上記樹脂層を形成した面とは反対側に溶融押し出し機を用いてアナターゼ型二酸化チタンを10質量%及び微量の群青を含有したポリエチレンを樹脂厚50μmとなるようにコーティングし光沢面からなる樹脂層を形成した(この面をオモテ面と呼ぶ)。ウラ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム(商品名;アルミナゾル100、日産化学工業(株)製)/二酸化珪素(商品名;スノーテックス0、日産化学工業(株)製)=1/2(重量比)を水に分散させて乾燥後の重量で0.2g/m²塗布した。次にオモテ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、上記下塗り液を雲母の塗布量が0.26g/m²となるように塗布し、下塗り層つき支持体を得た。

【0130】

<各感熱記録層用塗布液の塗布>

前記下塗り層つき支持体の上に、下から、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層用塗布液(a)、前記光透過率調整層用塗布液、前記保護層用塗布液の順に4層同時に連続塗布し、30°C湿度30%、および40°C湿度30%の条件でそれぞれ乾燥して実施例1の感熱記録材料を得た。

この際前記感熱記録層用塗布液(a)の塗布量は液中に含まれるジアゾニウム塩(例示化合物D-3)の塗布量が固体分塗布量で0.078g/m²となるように塗布を行った。

また、前記中間層用塗布液は固体分塗布量が2.39g/m²、前記光透過率調整層用塗布液は固体分塗布量が2.35g/m²、保護層は固体分塗布量が1.39g/m²となるように塗布を行った。

【0131】

[実施例2]

実施例1に用いたジアゾニウム塩(例示化合物D-3)の代わりに、ジアゾニウム塩(例示化合物D-4)を用いた以外は実施例1と同様にして実施例2の感熱記録材料を得た。

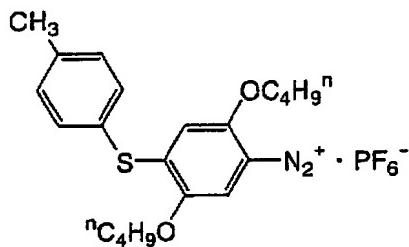
【0132】

[比較例1]

実施例1に用いたジアゾニウム塩(例示化合物D-3)4.9部の代わりに、下記ジアゾニウム塩(Z-1)4.2部を用いた以外は実施例1と同様にして比較例1の感熱記録材料を得た。

【0133】

【化25】



(Z-1)

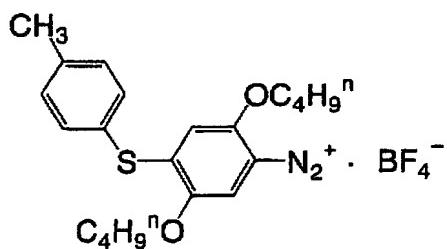
【0134】

[比較例2]

実施例1中のジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)の調製において、ジアゾニウム塩(例示化合物D-3)4.9部の代わりに、下記ジアゾニウム塩(Z-2)4.1部を、酢酸エチル17.2部の代わりに、酢酸エチル9.2部、アセトニトリル8.0部を用いた以外は実施例1と同様にして比較例2の感熱記録材料を得た。

【0135】

【化26】



(Z-2)

【0136】

上記により得た感熱記録材料について下記の方法によりそれぞれ評価した。

結果を表1に示す。

<熱記録方法>

京セラ株式会社製サーマルヘッド（KST型）を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが 23 mJ/mm^2 となるようにサーマルヘッドに対する印加電力およびパルス幅を決め、上記で得られた感熱記録材料に熱印画しイエローの画像を得た。その後、得られた画像に、発光中心波長 420 nm 、出力 40 W の紫外線ランプ下に 10 秒間曝した。

【0137】

<発色感度の評価>

上記熱記録材料の画像記録部(最大濃度部)及び非熱記録部(地肌部)の発色濃度(O.D.(Y))を、日本平板機材(株)製X-rite310TRを用いて測定した。

【0138】

<保存性の評価>

未印画の感熱記録材料を、 60°C 、 30% RHの条件にて 72 時間強制保存した。その後、上記発色試験と同様にして、熱印画して画像を得てから発色濃度を測定した。強制保存をしていない画像部の最大濃度部に対する、強制保存後の画像部最大濃度の再現率を評価した。但し、比較例2の感熱記録材料は、感熱記録塗布液を調製した段階で発色してしまっていたので(カブリが生じていたので)、保存性は評価ができなかった。

【0139】

<定着性の評価>

未印画の感熱記録材料を、発光中心波長 420 nm 、出力 40 W の紫外線ランプ下に 8 秒間照射した後に、前記の熱記録方法と同様にして、熱印画して画像を得てから発色濃度(定着後最低濃度部)を測定した。但し、比較例2の感熱記録材料は、感熱記録塗布液を調製した段階で発色してしまっていたので(カブリが生じていたので)、定着性は評価ができなかった。

【0140】

【表1】

	ジアゾニ ウム塩	発色感度		保存性	定着性
		最大濃度部 O. D. (Y)	地肌部 O. D. (Y)	最大濃度 部再現率 (%)	定着後最 低濃度部 O. D. (Y)
実施例 1	D-3	1.44	0.06	92	0.08
実施例 2	D-4	1.40	0.05	90	0.08
比較例 1	Z-1	1.44	0.06	80	0.11
比較例 2	Z-2	1.45	1.06	(かぶり)	(かぶり)

【0141】

表1の結果より、本発明の実施例1及び実施例2は、画像記録部の発色濃度は十分高く、地肌部の発色濃度は比較例に比し低い。また保存性に優れ、定着性の評価においても420nmの光源でも、比較例に比し優れ、十分満足できることがわかる。

【0142】

【発明の効果】

本発明によれば、保存安定性に優れ、400nmより長波の定着光源で満足できる定着性を有する感熱記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

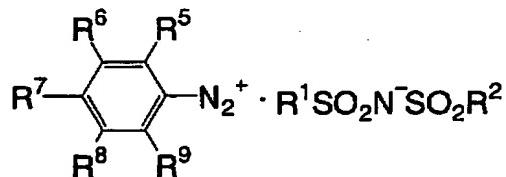
【要約】

【課題】 ジアゾニウム塩とカプラーを発色成分として用いる感熱記録材料において、保存安定性に優れ、400 nmより長波の定着光源で満足な定着速度を有する感熱記録材料の提供。

【解決手段】 支持体上に、ジアゾニウム塩及びカプラーを含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該ジアゾニウム塩が、下記一般式（1）で表わされる化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化1】

一般式（1）



【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社